

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-140388

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月14日

C 09 K 3/10  
C 08 G 18/83  
C 08 K 5/17  
5/54  
C 08 L 83/10  
C 09 K 3/10  
F 16 J 15/14

D 7043-4H  
NGV 7602-4J  
LRW 7167-4J  
LRU 6609-4J  
C 7043-4H  
C 7233-3J

審査請求 有 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

⑯ 特 願 平1-273646

⑰ 出 願 平1(1989)10月20日

⑱ 発 明 者 ジャミル・バーダチ アメリカ合衆国ミシガン州、ノースヴィル、メドウヒル・  
ドライヴ・イースト 37434  
⑲ 発 明 者 キース・エイチ・マホニー アメリカ合衆国ミシガン州、グロス・ポイント・シティ、  
リヴァード 680  
⑳ 出 願 人 パスフ・コーポレイション アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、ブロード・  
ストリート 1255  
㉑ 代 理 人 弁理士 明石 昌毅

## 明 細 書

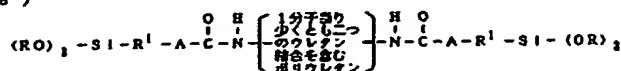
## 1. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1)

a)



ここに

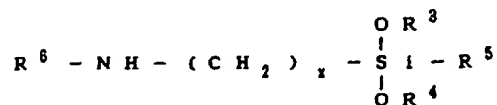
Rは1～6炭素原子の低級アルキルであり、

R<sup>1</sup>は2価の炭化水素基、2価の炭化水素  
エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりな  
る群より選択された2価の架橋基であり、

Aは-S-及び-NR<sup>2</sup>- (R<sup>2</sup>は水素又  
は1～6炭素原子のアルキル)よりなる群よ  
り選択される

の化学式を有するシランにて重合停止されたポリ  
ウレタン重合体と、

b) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当  
り0.2～1.0部のアミノシランであって、



ここに

xは1～3の整数であり、

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一又は互いに異っていて  
よく、1～4炭素原子のアルキルより選択さ  
れ、

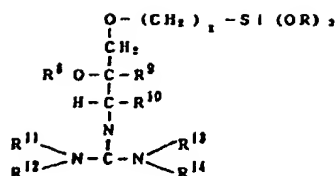
R<sup>5</sup>は1～4炭素原子のアルキル又は1～  
4炭素原子のアルコキシルであり、

R<sup>6</sup>は水素又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>NHR<sup>7</sup>

(R<sup>7</sup>は水素又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>NH<sub>2</sub>で  
あり、y及びzは同一又は異なる値であり、1  
～3の整数である

の構造を有するアミノシランと、

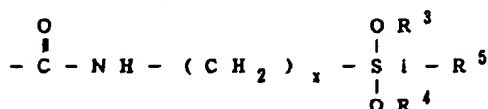
c) 重量で100部の前記ポリウレタン重合体当  
り0.2～1.0部の硬化促進剤であって、



ここに

x 及び R は前記の通りであり、

R<sup>8</sup> は水素又は



であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び x は前記の通りであり、

R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は水素又は、それらが結合された炭素原子と共に考慮される場合には飽和した6個の部分を含む炭素環であり、

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> 及び R<sup>14</sup> は各々水素又は1～4炭素原子のアルキルである

の構造を有する化合物及びその混合物よりなる群より選択された硬化促進剤と、

1～4炭素原子のアルキルである

の構造を有する化合物より選択された硬化促進剤化合物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

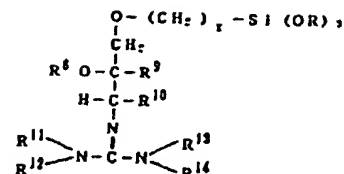
本発明は、室温に於て水分にて硬化可能な有機重合体シーリング材組成物に係り、更に詳細にはシリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤を含有し改善された硬化速度を有する室温に於て硬化可能な一剤式のポリウレタンシーリング材組成物に係る。

#### 従来の技術

シーリング材は未硬化状態に於ては注ぐことが可能であり或いは容易に押出し得るパテ状のマスチックを構成する合成エラストマ重合体（顔料を含むものも含まないものもある）より成っている。シーリング材はそれが硬化すると、粘弾性を有しそれが互いに接脱しシールする構造要素の相対運動に対応することができるエラストマ物質に転換される。またシーリング材は水分、気体、化学物

を含む水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物。

(2)

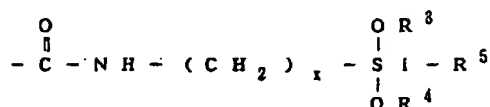


ここに

x は1～3の整数であり、

R は1～6炭素原子のアルキルであり、

R<sup>8</sup> は水素又は



であり、x は前記の通りであり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は1～4炭素原子のアルキルであり、

R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は水素又は、それらが結合された炭素原子と共に考慮される場合には飽和した6個の部分を含む炭素環であり、

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> 及び R<sup>14</sup> は各々水素又は

質に対し密な障壁を形成する。かかるシーリング材は建築工業や自動車工業に於て広く適用されており、特に後者の用途に於ては塗装された乗用車、トラック、バスの車体に対し固定ウインドのパネルをシールやテールライトのガラスパネルをシールするために広く利用されている。

かかるシーリング材はポリシロキサン重合体及びポリウレタン重合体又はポリアクリレート重合体の如き他の重合体をベースとする組成物を含んでいる。更に現在のシーリング材組成物には種々の化学的メカニズムにて硬化する一剤式の組成物及び二剤式の組成物がある。一剤式のシーリング材組成物は一般にエンドキャップされたベース重合体に加えて反応性を有する架橋剤、及び加熱され又は大気中の水分に曝されると架橋反応を促進する硬化触媒を含有している。一剤式のシーリング材はそれが通常の温度及び水分の条件下にて適用されると、反応して頑丈で柔軟なエラストマシールを形成する。

これに対し二剤式のシーリング材組成物は別々

に包装され適用の直前又は適用時に混合されることにより反応して半ば剛固なシーリング材ビードを形成する二つの反応成分を含んでいる。

二剤式のシーリング材組成物に於ては、使用に先立ってその成分を正確に計量して混合したり、シーリング材ビードを形成するために二つの成分が同時に適用される場合には適正な混合比が確保されるよう適用に当り二つの成分を正確に計量することが必要であるので、二剤式のシーリング材組成物の適用性は一剤式に比べて劣る。かかる理由から、一剤式のシーリング材が広く利用されている。多数のかかる一剤式の水分にて硬化可能なシーリング材組成物が知られている。一剤式のシーリング材組成物は適宜に且容易に使用可能であるので、特に良好な保管寿命及び迅速な硬化速度を有する一剤式のシーリング材組成物に対する需要が増大している。

水分にて硬化可能なシーリング材の硬化速度を向上させるべく、従来より種々の硬化触媒や硬化促進剤が一剤式のシーリング材組成物に添加され

ている。下記の米国特許にはポリウレタンをベースとし水分にて硬化可能な一剤式のシーリング材組成物及び硬化触媒が開示されており、特に米国特許第3,779,794号には1,2,4-トリメチルピペラジンが記載されており、米国特許第3,979,344号にはジブチルジアセテートスズが記載されており、米国特許第4,038,239号にはスズ、鉛、水銀、又は鉄の如き第Ⅳ族の金属塩、有機スズ(Ⅳ)化合物及び有機鉛化合物、トリアルキルアミン、N-置換されたピペラジン、N,N'-置換されたピペラジン、ピリジンの如き有機アミンが記載されており、米国特許第4,469,831号には脂肪族又は芳香族カルボキシル酸、トルエンスルホン酸が記載されており、米国特許第4,672,003号にはシラン又はシロキサンにて置換されたモルホリンが記載されており、米国特許第4,707,515号には有機酸及び無機酸、ナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、ブチル酸スズ、ジブチルジオクタン酸スズ、ジブチルジラウリルスズ、ジブチルジ

アセテートスズ、ステアリン酸鉄、オクタン酸鉛、有機アミンの如き有機酸の塩が記載されている。

ポリシロキサンをベースとし、硬化促進剤、接着促進剤、架橋剤、又は末端基として窒素含有化合物を使用する硬化可能なシーリング材組成物として、米国特許第3,471,434号(ケイ素にて置換されたオキシミノ末端基)、米国特許第3,622,529号及び同第3,665,026号(イミダトシラン)、米国特許第3,839,386号(オキシミノにてエンドキャップされたジシロキサン)に記載されたものがある。

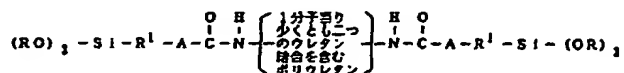
本発明の組成物に特に関連するものとして、置換されたグアニジル促進剤化合物を含有する有機ポリシロキサン組成物を開示する米国特許第4,180,642号、同第4,248,993号、同第4,395,526号がある。

#### 発明の概要

本発明によれば、水分の存在下に於ける室温にて迅速な硬化速度を有するポリウレタンをベースとする一剤式のシーリング材組成物は、シランに

て重合停止されたポリウレタン重合体と、重量で100部のポリウレタン重合体当たり約0.2~1.0部のアミノシランと、重量で100部のポリウレタン重合体当たり約0.2~1.0部のシリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤とを含んでいる。

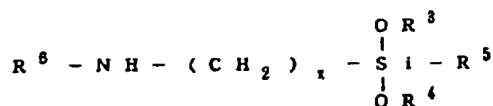
シランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体は



ここにRは1~6炭素原子の低級アルキルであり、 $R^1$ は2価の炭化水素基、2価の炭化水素エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりなる群より選択された2価の架橋基であり、基Aは-S-及び-NR<sup>2</sup>-(R<sup>2</sup>は水素又は1~6炭素原子のアルキルである)より選択される

なる構造を有している。

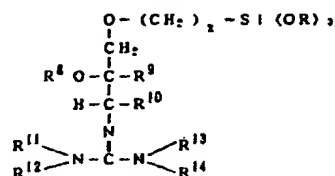
アミノシランは



ここにxは1～3の整数であり、 $R^3$ 及び $R^4$ は互いに同一又は異なってよく、1～4炭素原子のアルキルより選択され、基 $R^5$ は1～4炭素原子のアルキル又は1～4炭素原子のアルコキシルであり、 $R^6$ は水素又は $-(CH_2)_yNH R^7$ であり、 $R^7$ は水素又は $-(CH_2)_zNH_2$ である。y及びzは互いに同一又は異なる値であってよく、1～3の整数である

の構造を有している。

本発明の組成物に於けるシリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤は下記の構造を有する化合物よりなる群より選択される。

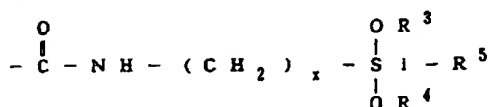


物質を意味する。「アルコキシル」なる用語は分子の残りの部分に酸素エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意味する。また「2箇のヒドロカルビル」なる用語は飽和又は未飽和の非環式炭化水素より二つの水素原子を除去することにより誘導された分枝を有する或いは分枝を有しない炭化水素基を意味する。また「2箇のヒドロカルビル」なる用語はフェニル、アルキルフェニル、フェニルアルキル等の如く1又はそれ以上の炭素環式芳香族炭素環を含む炭化水素より二つの水素原子を除去することにより誘導された基を意味する。更に「2箇のシクロヒドロカルビル」なる用語はシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン等の炭素環式非芳香族炭化水素環より二つの水素原子を除去することにより誘導された基を意味する。

本発明のシーリング材組成物は、ベースとして約10,000～30,000の範囲の平均分子量を有し、下記の構造を有するシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体を含んでいる。

ここに

x及びRは前述の通りであり、 $R^8$ は水素又は

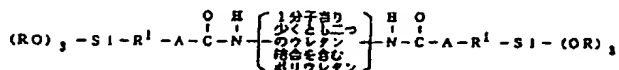


であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及びxは前述の通りであり、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水素又は、それらが結合された炭素原子と共に考慮される場合には飽和した6個の部分を含む炭素環であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は各々水素又は1～4炭素原子のアルキルである。

またシーリング材組成物は顔料、チクソトロピー剤、充填材、酸性又は塩基性重合剤等の如く重合体シーリング材組成物の構成成分として一般に知られている他の成分を含んでいてよい。

これより本発明を更に一層詳細に説明する。

本明細書に於て、「アルキル」なる用語は一つの水素原子を除去することにより分枝を有し或いは有しないアルカンより誘導された炭化水素残留



ここにR、 $R^1$ 、Aは前述の如く定義される。かかるシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体は、1分子当り少くとも二つの自由ヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールを1分子当り少くとも二つのイソシアネート反応基を有するイソシアネート化合物と反応させることによる従来の重合法により形成される。ポリエーテルポリオール及びイソシアネート化合物は約8:1～約12:1の重量比にて反応される。出発原料としてのポリエーテルポリオールは約1000～5000の平均分子量を有していることが好ましい。一つのかかる好ましい出発原料はアメリカ合衆国ニューヨーク州、ニューヨーク、パーク・アヴェニュー270所在のUnion Carbide Corp.よりポリプロピレングリコール2025として販売されているポリプロピレングリコールである。

出発原料としてのイソシアネート化合物はかか

る用途に使用されることが当技術分野に於て知られている種々の材料より選定されてよいが、一つのかかる好ましい物質はトルエンジイソシアネートである。

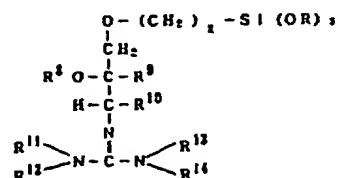
これら二つの単量体の反応により形成される共重合体は  $-A-R^1-Si-(OR)_3$  なる構造を有するシラン基にてエンドキャップされる。基 A は硫黄、 $>NH$ 、又はアルキル部分が 1~6 の炭素原子を含むアルキルアミノ基である。架橋基  $R^1$  は 2 価の炭化水素基、1 又はそれ以上の酸素エーテル結合を含む 2 価の炭化水素基、又は 1 又はそれ以上の  $>NH$  結合を含む 2 価の炭化水素基であってよい。ポリウレタン重合体のエンドキャップ処理はポリエーテルポリオール及びイソシアネート化合物を含有する反応混合物に前述の Union Carbide Corp. より販売されている γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (A 1110) の如きアミノシラン化合物を混入することにより達成される。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン

$^5$  は 1~4 炭素原子のアルキル又は 1~4 炭素原子のアルコキシルであり、 $R^6$  は水素又は  $-(CH_2)_y-NHR^7$  である。 $R^7$  は水素又は  $-(CH_2)_z-NH_2$  であり、 $y$  及び  $z$  は互いに同一又は異なる値であってよく、1~3 の整数である

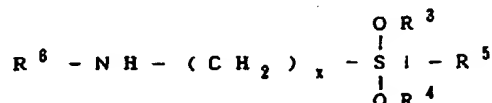
の化学式を有する化合物より選択される。かかる目的に適した物質は前述の Union Carbide Corp. より販売されている A 1110、A 1120、A 1130 の如きアミノシランである。

本発明のシーリング材組成物は重量で 100 部のポリウレタン重合体当たり約 0.2~1.0 部 (好ましくは約 0.2~0.8 部) の下記の構造を有する化合物より選択されたシリルにて置換されたグアニジン炭化促進剤を含有している。



重合体は重量で 100 部のポリウレタン重合体当たり約 20~50 部のカーボンブラックの如き顔料若しくは充填材と混合される。重量で 100 部のポリウレタン重合体当たり約 0.25~0.75 部の少量のチクソトロピー剤がシーリング材組成物の流動性を調整するために添加されてよい。かかる目的に適した一つの典型的なチクソトロピー剤はアメリカ合衆国ニュージャージー州、ハイツタウン所在の NL Chemicals, Inc. より販売されている Thixseal 1085 である。

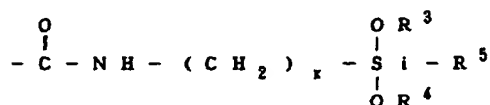
追加のアミノシランが重量で 100 部のポリウレタン重合体当たり約 0.2~1.0 部 (好ましくは 0.4~0.8 部) の量にてシーリング材組成物に添加される。使用されるアミノシランは



ここに  $x$  は 1~3 の整数であり、 $R^3$  及び  $R^4$  は互いに同一又は異なってよく、1~4 炭素原子のアルキルより選択される。基 R

ここに

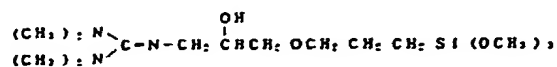
$x$  及び R は前述の通りであり、 $R^8$  は水素又は



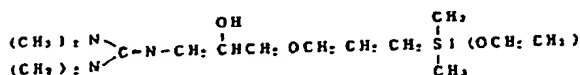
であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $x$  は前述の通りであり、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は水素又は、それらが結合された炭素原子と共に考慮される場合には飽和した 6 個の部分を含む炭素環であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は各々水素又は 1~4 炭素原子のアルキルである。

本発明のシーリング剤組成物に使用されるに適した置換されたグアニジン化合物の例として以下の如きものがある。

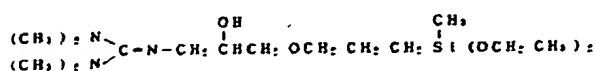
$N'$  - [2-ヒドロキシ-3- [3- (トリメトキシシリル) プロポキシ] プロピル] -  $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラメチルグアニジン



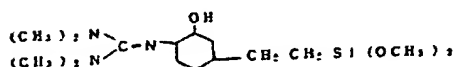
$N'$  - [2-ヒドロキシ-3- [3- (エトキシジメチルシリル) プロポキシ] プロピル] -  $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラメチルグアニジン



$N'$  - [2-ヒドロキシ-3- [3- (ジエトキシメチルシリル) プロポキシ] プロピル] -  $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラメチルグアニジン



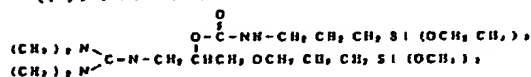
$N'$  - [4- [2- (トリメトキシシリル) エチル] - 2-ヒドロキシ シクロヘキシル] -  $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラメチルグアニジン



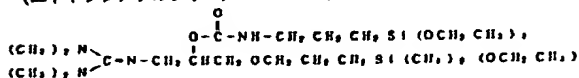
本発明のシーリング剤組成物に使用されるに過ぎないシリルにて置換されたグアニジン化合物は、還流温度に於て1, 1, 1-トリクロロエタンの如きアプロチックな不活性の極性有機溶媒中にて所望の出発原料としてのグアニジン化合物を適当なアルキルアルコキシシリル化合物のグリシルエーテルと反応させることにより形成される。この反応は二つの出発原料を実質的に完全に反応させるに十分な時間に互り、典型的には約2-6時間に互り行われる。

出発原料としてのアルキルアルコキシシリルのグリシルエーテルはアメリカ合衆国ペンシルバニア州、プリストル、パートラム・ロード所在の Dynasilt Nobel Chemicals, Silanes & Silicones Groupより販売されている。また出発原料としての置換されたグアニジン化合物はアメリカ合衆国 ウィスコンシン州、ミルウォーキー、ウエスト・セント・ポール・アヴェニュー 940 所在の Aldrich Chemical Co. 等より販売されており、また有機化学の従事者に知られている従来の方法によ

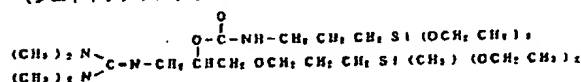
[3- (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミド酸 [2- [ [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] アミノ] -1- [ [3- (トリメトキシシリル) プロポキシ] メチル] エチル] エステル



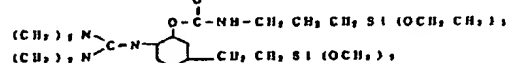
[3- (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミド酸 [2- [ [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] アミノ] -1- [ [3- (エトキシジメチルシリル) プロポキシ] メチル] エチル] エステル



[3- (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミド酸 [2- [ [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] アミノ] -1- [ [3- (ジエトキシメチルシリル) プロポキシ] メチル] エチル] エステル



[3- (トリエトキシシリル) プロピル] カルバミド酸 [2- [ [ビス (ジメチルアミノ) メチレン] アミノ] -5- [2- (トリメトキシシリル) エチル] ] シクロヘキシルエステル



り容易に合成される。

特定の理給に拘執し他の理給を排除する訳ではないが、シリルにて置換されたグアニジン化合物の機能は少くとも三つあるものと考えられる。まず第一にシリルにて置換されたグアニジン化合物は重合体組成物の硬化を促進することを補助するものと考えられ、第二に形成されるエラストマの接着性を向上させ、第三に置換されたグアニジン化合物中に存在するアミン基はシーリング材組成物中に於て酸捕捉剤として作用し、これによりシーリング材組成物の保管寿命を長くするものと考えられる。

本発明によれば、シーリング材組成物に上述の如き置換されたグアニジン硬化促進剤を混入することにより、下記の表Aに示されたデータより明らかである如く、かかる促進剤化合物を含有しない同様のシーリング材組成物に於ける硬化速度に比して硬化速度を大きく増大させることができる。かくして硬化速度が増大されることにより、本発明のシーリング材が例えば固定ウインドパネルや

テールライトガラスパネルを自動車の車体に対しシールする（かかる領域に於ては緩慢にしか硬化しないシーリング材は遅延生産組立ラインの遅延に於て種々の問題を生じる）ことに使用される場合に多大な利点が得られる。

## 試験方法

本発明に従って形成された載つかのシーリング材のラップ剪断強さが下記の方法に従って試験された。各場合に於て、それぞれ1インチ×4インチ×0.32インチ（2.54cm×10.16cm×0.81cm）の寸法を有する致対のガラス板及び銅板を、米国特許第3,979,344号に開示された種類のプライマーにて処理することにより剪断強さ試験板が形成された。次いで長さ1インチ（2.54cm）、幅0.25インチ（0.64cm）、厚さ5/16インチ（0.79cm）のシーリング材ビードが各試験板の1インチ（2.54cm）のエッジの一方に沿ってプライマー上にて各試験板に対し適用された。次いで各対の試験板はシーリング材ビードの厚さが約0.25インチ

（0.64cm）になるよう互いに押付けられた。

互いに接合される試験板に適用されたシーリング材ビードは室温及び50%の相対湿度の条件下にて3時間～7日間に亘り硬化された。各場合に於て適当な硬化時間が経過した後、各シーリング材ビードの剪断強さが接合された試験板の面に平行な方向に試験板を引張ることによりInstron試験機上にて試験された。これらの試験の結果を試験された組成物の他の特性と共に下記の表Aに示す。

表 A

本発明のシーリング剤組成物の剪断強さ及び特性

例	特 性	値
4	ラップ剪断強さ	95 psi
	（ 3 時間後）	（ 6. 68 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	408 psi
	（ 24 時間後）	（ 28. 7 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	597 psi
	（ 48 時間後）	（ 42. 0 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	888 psi
	（ 7 日間後）	（ 62. 4 kg / cd）
	粘着性喪失時間	30分
	（相対湿度50%での硬化）	
	引張り強さ	1110 psi
	（ASTM D1002）	（ 78. 0 kg / cd）
	伸び	225 %
	硬さ（ショアA）	57
	（ASTM D2240）	
	剪断強さ	175
	（ASTM D624-86）	

表 A（続き）

例	特 性	値
5	ラップ剪断強さ	101 psi
	（ 3 時間後）	（ 7. 10 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	400 psi
	（ 24 時間後）	（ 28. 1 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	575 psi
	（ 48 時間後）	（ 40. 4 kg / cd）
	ラップ剪断強さ	924 psi
	（ 7 日間後）	（ 65. 0 kg / cd）
	粘着性喪失時間	25分
	（相対湿度50%での硬化）	
	引張り強さ	1050 psi
	（ASTM D1002）	（ 73. 8 kg / cd）
	伸び	225 %
	硬さ（ショアA）	58
	（ASTM D2240）	
	剪断強さ	175
	（ASTM D624-86）	

表 A (続き)

例	特 性	値
6	ラップ剪断強さ	1 4 psi
	( 3 時間後 )	( 0 . 9 8 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	3 4 1 psi
	( 2 4 時間後 )	( 2 4 . 0 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	4 0 0 psi
	( 4 8 時間後 )	( 2 8 . 1 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	7 8 0 psi
	( 7 日間後 )	( 5 4 . 8 kg / cd )
	粘着性喪失時間	9 0 分
	( 相対湿度 5 0 % での硬化 )	
	引張り強さ	9 0 0 psi
	( ASTM D1002 )	( 6 3 . 3 kg / cd )
	伸び	2 5 0 %
	硬さ ( ショア A )	5 8
	( ASTM D2240 )	
	剪断強さ	1 8 0
	( ASTM D624-86 )	

表 A (続き)

例	特 性	値
7	ラップ剪断強さ	8 5 psi
	( 3 時間後 )	( 5 . 9 8 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	4 3 5 psi
	( 2 4 時間後 )	( 3 0 . 6 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	5 8 4 psi
	( 4 8 時間後 )	( 4 1 . 1 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	8 5 3 psi
	( 7 日間後 )	( 6 0 . 0 kg / cd )
	粘着性喪失時間	3 0 分
	( 相対湿度 5 0 % での硬化 )	
	引張り強さ	9 5 0 psi
	( ASTM D1002 )	( 6 6 . 8 kg / cd )
	伸び	3 0 0 %
	硬さ ( ショア A )	5 4
	( ASTM D2240 )	
	剪断強さ	1 8 0
	( ASTM D624-86 )	

表 A (続き)

例	特 性	値
8	ラップ剪断強さ	4 1 psi
	( 3 時間後 )	( 2 . 8 8 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	3 8 9 psi
	( 2 4 時間後 )	( 2 7 . 4 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	4 3 5 psi
	( 4 8 時間後 )	( 3 0 . 6 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	8 0 0 psi
	( 7 日間後 )	( 5 6 . 2 kg / cd )

表 A (続き)

例	特 性	値
9	ラップ剪断強さ	1 3 8 psi
	( 3 時間後 )	( 9 . 7 0 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	5 7 5 psi
	( 2 4 時間後 )	( 4 0 . 4 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	9 1 2 psi
	( 4 8 時間後 )	( 6 4 . 1 kg / cd )
	ラップ剪断強さ	9 5 0 psi
	( 7 日間後 )	( 6 6 . 8 kg / cd )
	粘着性喪失時間	1 0 分
	( 相対湿度 5 0 % での硬化 )	
	引張り強さ	1 2 0 0 psi
	( ASTM D1002 )	( 8 4 . 4 kg / cd )
	伸び	2 0 0 %
	硬さ ( ショア A )	6 0
	( ASTM D2240 )	
	剪断強さ	1 6 0
	( ASTM D624-86 )	



例6(比較基準例、促進剤を含有せず)及び例4、5、7、8、9(種々の濃度にて促進剤を含有)のデータの比較より解る如く、シーリング材は本発明の促進剤が組成物の一成分である場合に遙かに高い硬化速度を有する。例えば例4の組成物は本発明の好ましい促進剤を含有し、例6の組成物は促進剤が含まれていない点を除き例4の組成物と同一であった。3時間の硬化後の例4の材料のラップ剪断強さは例6の材料のほぼ7倍であった。この差は例9と例6との間に於ては更に一層大きい。例9の組成物は重量で100部のベース重合体組成物を基準に0.8重量部の比較的高い濃度にて本発明の好ましい促進剤を含有していた。室温及び50%の相対湿度にて3時間の硬化後に於ける例9の組成物は促進剤を含有しない比較基準の組成物のほぼ10倍のラップ剪断強さを有していた。

例7に於ては、アミノシラン接着促進剤が含まれていないことの影響を試験すべくアミノシラン接着促進剤が省略され、その試験の結果によれば

A. Niox PPG 2025 ONE	2001.00g
(Union Carbide Corp. 製の分子量2000のポリエーテルポリオール)	
Hylenco(登録商標)	204.00g
(E.I. du Pont de Nemours & Co. 製の80:20グレードのトルエンジイソシアネート)	
水酢酸	0.55g
ジブチルジアセテートスズ	0.45g
B. 無水トルエン	110.00g
C. 無水トルエン	81.00g
シラン A 1 1 1 0	68.30g
(Union Carbide Corp. 製の(γ-アミノプロピル)トリメトキシシラン)	
D. 無水トルエン	273.00g

まず上述の成分Aが混合され、無水条件下にて155°F(68.3°C)に加熱され、55分間そ

得られる組成物の硬化速度や他の特性(例えば伸び)についてはアミノシラン接着促進剤が含まれていないことの差異は軽微であった(但し最終的なシーリング材組成物の接着性の如き他の望ましい性質を向上させるためにはアミノシランが含まれていることが好ましい)。

以下の例は当業者が本発明を実施することを可能にするためのものである。即ちこれらの例は本発明を説明するためのものであり本発明の範囲を制限するものではない。

#### 出発原料の準備

##### 例 1

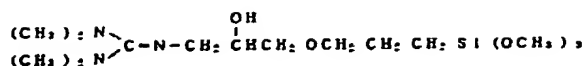
#### ベースとなるポリウレタン重合体の形成

米国特許第3,632,557号に記載された種類のシランにてエンドキャップされたポリウレタン重合体が以下の如く形成された。

の温度に維持された。前記55分間が経過した時点に於て上述のBが添加された。次いで45分間かけて混合物の温度が105°F(40.6°C)に徐々に低下され、2時間15分間加熱が継続された。2時間15分が経過した時点に於てCが混合物に添加され、得られた混合物が更に2時間15分間150~165°F(65.6~73.9°C)に加熱された。この時間中に反応混合物のサンプルが自由イソシアネート官能基について試験された。試験により残留する自由イソシアネートが存在しないことが認められた時点に於てDが添加され、混合物は還流条件下にて短時間加熱された。次いで混合物は脱ガスされ、室温に冷却された。

##### 例 2

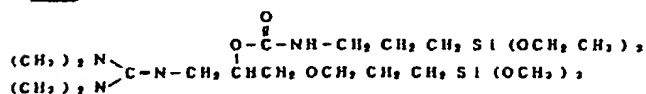
N'-[2-ヒドロキシ-3-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]プロピル]-N, N', N'-テトラメチルグアニジン促進剤の形成



温度計、凝縮器、アルゴンガス導入用チューブ、縮下用漏斗が装置され、4つのネック部を有する2ℓのフラスコ内に200gの乾燥トリクロロエタン及び230.36g(2モル)の1,1,3,3-テトラメチルグアニジンが導入された。次いでその混合物が逆流温度に加熱され、しかる後234.6g(1モル)のγ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシランが少量ずつフラスコ内に添加された。添加が完了した段階で混合物が攪拌され、更に6時間加熱された。

6時間の加熱が終了した時点に於て混合物は室温にまで冷却され、溶媒が大気圧にて混合物より蒸発せしめられた。次いで残留物質が減圧下にて蒸溜され、これにより1100Hg(1.47kPa)に於て50~55℃の沸点を有し主として1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(廃棄される)よりなる物質が生成された。更に減圧下にて

リル)プロポキシ]メチル]エチル]エステルの形成



例2に於て形成された10gのN'-[2-ヒドロキシ-3-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]プロピル]-N,N,N',N'-テトラメチルグアニジンのサンプルが5gのトルエンに溶解された。この溶液にアルゴンガス流下にて7.1gの3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランが添加された。得られた混合物は室温に於て1時間攪拌された。1時間の攪拌が完了した時点に於て赤外線スペクトル分析により反応混合物を分析したところ、ヒドロキシルは存在しないことが認められた。71wt%の[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミド酸、[2-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]アミノ]-1-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]エチル]エステルを含有するこの反

蒸溜が行われることにより、500Hg(0.67kPa)に於て120~154℃の沸点を有する仮定の化合物の原料が生成された。再度この原料が蒸溜されることにより、無色の液体であり500Hg(0.67kPa)に於て145~154℃の沸点を有する149g(理論生成量の43%)のN'-[2-ヒドロキシ-3-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]プロピル]-N,N,N',N'-テトラメチルグアニジンが生成された。

かくして得られた物質の赤外線スペクトル分析により、3300cm<sup>-1</sup>(ヒドロキシル)、1040cm<sup>-1</sup>(-Si-OCH<sub>3</sub>)、1624cm<sup>-1</sup>(-C≡N)、1200cm<sup>-1</sup>(-N-CH<sub>3</sub>)に吸収ピークが存在することが認められた。

## 例 3

[3-(トリエトキシシリル)プロピル]カルバミド酸、[2-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]アミノ]-1-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]メチル]エチル]エステル

此混合物はそれに対し更に精製を行うことなく促進剤として使用された。

## シーリング材組成物の形成

## 例 4

例2の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物の形成

二重の混合ブレードを有する5ガロン(19ℓ)のメイヤーズ(Meyers)ミキサに、100重量部の例1のシランにて重合停止されたポリウレタン重合体組成物が装入され、8重量部の無水メタノールと共に僅かに減圧された状態で5分間完全に攪拌された。

次いでこの混合物に対し接着促進剤である0.5重量部のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(Union Carbide Corp.製)、0.5重量部のレオロジー制御剤(XL Chemicals, Inc.製のThixseal 1084)、0.5重量部の酸化防止剤(American Cyanamide Co.製のDBTDA)、0.1重量部のジブチルジアセテートス

ズが添加された。得られた混合物が僅かに減圧された状態で10分間攪拌され、しかる後硬化促進剤として0.1重量部のN'-[2-ヒドロキシ-3-[3-(トリメトキシシリル)プロポキシ]プロピル]-N, N, N', N'-テトラメチルグアニジンが添加された。水分含有量が0.05wt%未満になるよう予め乾燥された40重量部のカーボンブラックが添加され、得られた混合物が1時間混合された。得られた混合物が僅かに減圧された状態で10分間攪拌され、室温にまで冷却され、無水条件下にてパッケージ詰めされた。最終的に得られたシーリング材は下記の組成を有していた。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40
チクソトロピー剤	0.5
アミノシラン A 1120	0.5
酸化防止剤 AO 2246	0.5

[3-(トリエトキシシリル) 0.4  
プロピル]カルバミド酸, [2-  
[[ビス(ジメチルアミノ)  
メチレン]アミノ]-1-  
[[3-(トリメトキシシリル)  
プロポキシ]メチル]エチル]  
エステル促進剤

## 例 6

本発明の硬化促進剤を含有しないシーリング材組成物の形成

例4と同一のプロセスを使用して、シリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤が添加されなかった点を除き例4の組成と同一の組成を有するシーリング材組成物が形成された。この組成物は以下の組成を有していた。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40

ジブチルジアセテートスズ 0.1  
N'-[2-ヒドロキシ-3-  
[3-(トリメトキシシリル)  
プロポキシ]プロピル]-N, N,  
N', N'-テトラメチル  
グアニジン促進剤

## 例 5

例3の硬化促進剤を含有するシーリング材組成物の形成

例4と同一のプロセスを使用して下記の組成を有するシーリング材が形成された。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40
チクソトロピー剤	0.5
アミノシラン A 1120	0.5
酸化防止剤 AO 2246	0.5
ジブチルジアセテートスズ	0.1

チクソトロピー剤 0.5  
アミノシラン A 1120 0.5  
酸化防止剤 AO 2246 0.5  
ジブチルジアセテートスズ 0.1  
促進剤 なし

## 例 7

接合促進剤含有量の少ない例4のシーリング材組成物の形成

形成されるシーリング材組成物の性質に対するアミノシラン A 1120 接合促進剤の省略の影響を検討すべく、例4と同一のプロセスを使用して、アミノシラン A 1120 接合促進剤が添加されなかった点を除き例4の組成と同一の組成を有するシーリング材組成物が形成された。この組成物は以下の組成を有していた。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40

チクソトロピー剤	0.5
アミノシラン A 1120	なし
酸化防止剤 AO 2246	0.5
ジブチルジアセテートスズ	0.1
N' - [2-ヒドロキシ-3-	0.4
[3-(トリメトキシシリル)	
プロポキシ]プロピル] - <u>N</u> , <u>N</u> ,	
<u>N'</u> , <u>N'</u> - テトラメチル	
グアニジン促進剤	

## 例 8

促進剤含有量の少ない例4のシーリング材組成物の形成

例4と同一のプロセスを使用して、シリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤含有量が少ない点を除き例4の組成と同一の組成を有するシーリング材組成物が形成された。この組成物は以下の組成を有していた。

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100

成 分	重量部
ポリウレタン重合体	100
溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40
チクソトロピー剤	0.5
アミノシラン A 1120	0.5
酸化防止剤 AO 2246	0.5
ジブチルジアセテートスズ	0.1
N' - [2-ヒドロキシ-3-	0.8
[3-(トリメトキシシリル)	
プロポキシ]プロピル] - <u>N</u> , <u>N</u> ,	
<u>N'</u> , <u>N'</u> - テトラメチル	
グアニジン促進剤	

以上に於ては本発明を幾つかの例について詳細に説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて他の種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

溶媒 (メタノール)	8
カーボンブラック	40
チクソトロピー剤	0.5
アミノシラン A 1120	0.5
酸化防止剤 AO 2246	0.5
ジブチルジアセテートスズ	0.1
N' - [2-ヒドロキシ-3-	0.2
[3-(トリメトキシシリル)	
プロポキシ]プロピル] - <u>N</u> , <u>N</u> ,	
<u>N'</u> , <u>N'</u> - テトラメチル	
グアニジン促進剤	

## 例 9

促進剤含有量の多い例4のシーリング材組成物の形成

例4と同一のプロセスを使用して、シリルにて置換されたグアニジン硬化促進剤含有量が多い点を除き例4の組成と同一の組成を有するシーリング材組成物が形成された。この組成物は以下の組成を有していた。